

超临界水中PVC定向气化产物选择性调控微观机理研究

能科2101班：李新哲 指导教师：王洋 论文类型：毕业论文

摘要：全球塑料污染问题日益严峻，其中聚氯乙烯（PVC）因含氯量高、化学稳定性强，成为环境治理的难点。传统焚烧易产生二噁英等有毒物质，化学回收面临脱氯能耗高、二次污染风险大等瓶颈，超临界水（SCW）技术凭借独特的理化性质为PVC无害化处理提供了新路径，但是其定向气化机理尚不明确。本论文采用反应力场分子动力学（ReaxFF-MD）模拟方法，系统探究了PVC在SCW体系中的定向气化机理及产物调控规律。通过构建超临界水体系、蒸汽体系及纯热解对照模拟体系，揭示了体系类型、温度梯度（2700-3300 K）及反应时间（0-1500 ps）对产物分布的影响。结果表明，SCW环境显著提升了气化效率，与蒸汽气化相比，SCW体系中PVC首次分解时间缩短16.8%，C-C键解离能降低3.9%，H₂产率提高32.6%。温度升高加速脱氯反应动力学进程，3300 K时Cl元素以HCl形式脱除率达93.3%，未检测到有毒氯化副产物。反应过程呈现两阶段特征：前300 ps快速脱氯，后期碳链深度裂解主导产气。氢气生成主要依赖水分子解离产生的H自由基耦合及水煤气反应协同作用，SCW环境通过持续供给活性OH自由基形成良性反应循环。本研究为废弃PVC绿色资源化提供了理论依据，证实了超临界水气化技术可实现氯元素定向回收与高效制氢的协同优化。

关键词：聚氯乙烯；超临界水气化；分子动力学模拟；反应机理；产物选择性

1 研究背景

全球塑料污染问题严峻，聚氯乙烯（PVC）因含氯量高（56.8%）、化学稳定性强，成为环境治理难点。传统焚烧易产生二噁英等有毒物质，化学回收面临脱氯能耗高、二次污染风险大等瓶颈。超临界水（SCW，温度>374 °C、压力>22.1 MPa）具有高扩散性、强溶解力和氧化性，为PVC无害化处理提供了新路径。然而，PVC在SCW中的定向气化机理尚不明确。

2 研究方法

本研究采用反应力场分子动力学（ReaxFF-MD）模拟方法。利用Materials Studio软件构建直链PVC分子和水分子模型并进行结构优化。其次，构建超临界水气化（SCWG）体系、蒸汽气化（SG）体系及纯热解体系。采用NVT系综，时间步长0.2fs，模拟过程采用周期性边界条件。通过LAMMPS软件进行模拟，利用Ovito进行可视化分析。参数设置如表1所示。

表1 PVC MD仿真系统的反应条件

系统编号	系统类型	PVC分子数	水分子数	温度/K	密度/g/cm ³	反应时间/ps	质量分数
1	SCWG	6	627	3100	0.293	500	25
2	SCWG	18	1881	3100	0.293	500	25
3	SCWG	36	3762	3100	0.293	500	25
4	SCWG	6	1182	3100	0.259	1500	15
5	SG	6	1182	3100	0.054	500	15
6	SCWG	6	1182	2700~3300	0.259	500	15
7	SCWG	1	197	3100	0.259	500	15
8	SG	1	197	3100	0.054	500	15

3 结果与讨论

本设计发现，反应体系规模对最终模拟结果影响不大，为了节约计算时间和计算资源，选取PVC分子数为6的反应体系进行分子动力学模拟研究。

3.1 反应体系类型的影响

最终体系中的H₂分子和HCl分子数如图1所示，SCWG加速了PVC气化分解速率，提高了H₂和HCl的产率。

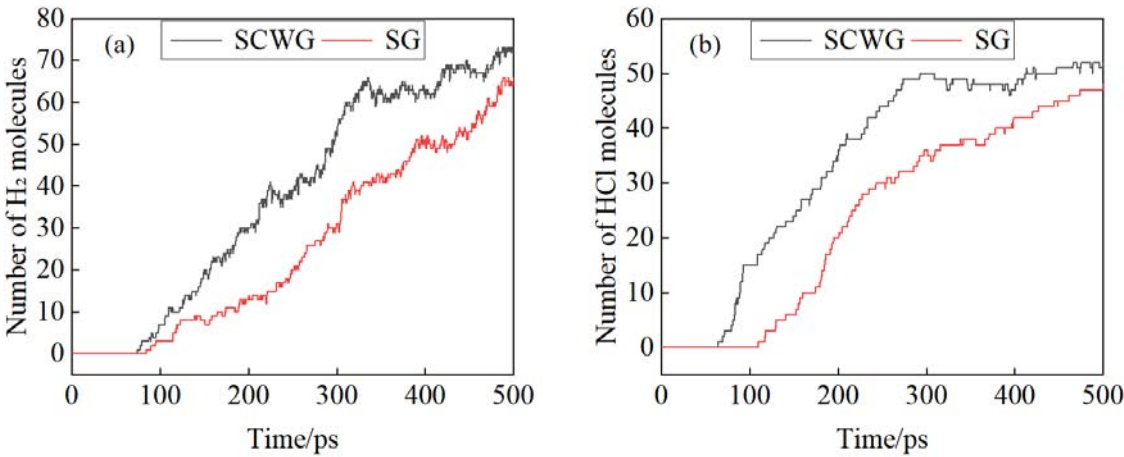


图1 SCWG和SG体系中(a)H₂分子数和(b)HCl分子数随反应时间的变化

3.2 反应时间的影响

反应时间的延长有利于PVC链在超临界水中的气化分解，但过长的反应时间会导致综合效益的降低。如图2所示，PVC在超临界水气化过程中会分解产生许多小分子，水分子则作为PVC在超临界水气化反应过程中的反应物和溶剂。

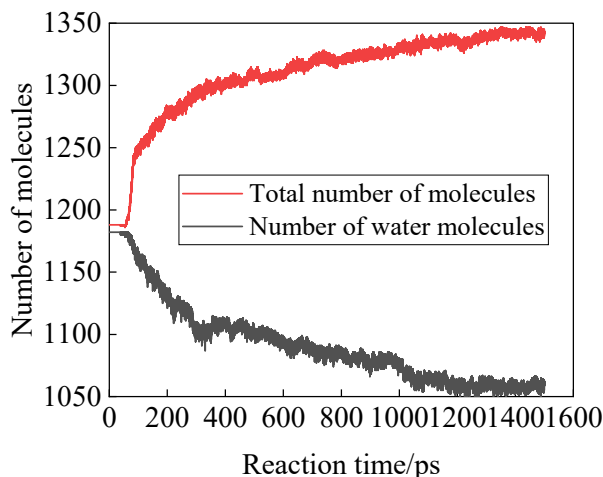


图2 反应时间对SCW中分子数变化的影响

3.3 反应温度的影响

升温会提高PVC在超临界水中的气化效率和产气率，加速气水转移反应和蒸汽重整反应，有利于将反应平衡向产氢方向移动，高温条件下水分子数量消耗更多。如图3所示，随着反应温度升高，含碳量较高的分子片段进一步分解，C+的产率逐渐升高。当温度进一步升高时，C+进一步转化为CO和CO₂，因此C+产率逐渐降低，气体产物总产率不断增加。

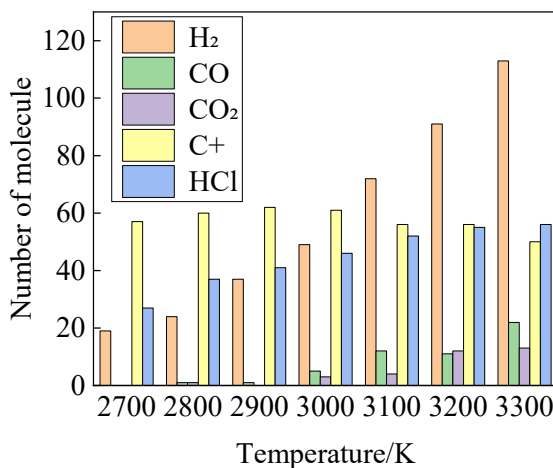


图3 反应温度对超临界水气化PVC产物的影响

3.4 反应机理分析

PVC分子在SCWG和SG体系中的初始分解机理如图4所示，SCWG过程中PVC分子首次分解发生时间更早，分解成五个小分子的时间更短。

与PVC传统热解机理相似，PVC气化过程主要分为脱氯阶段和合成气生成阶段。在SCWG体系中，富含H自由基的水分子是产生H₂的主要来源，高温高压环境促进反应平衡正向移动，H₂选择性显著提高。

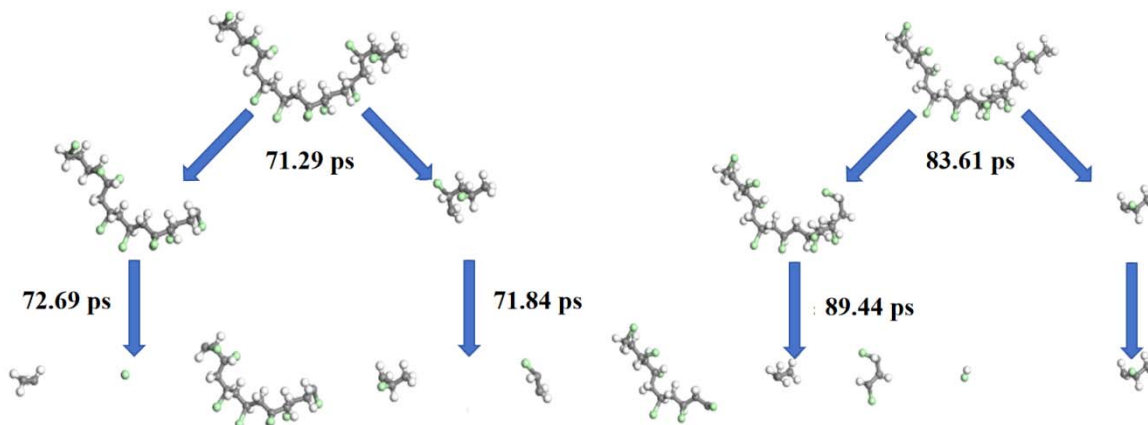


图4 PVC在SCWG体系（左）和SG体系（右）中分解机理

4 结论

1) 超临界水显著提升了PVC气化效率。SCW体系降低了C-C键解离能（SG体系为319.23 kJ/mol，SCWG体系为306.77 kJ/mol）并加速自由基链式反应，使PVC气化速率提升25.8 %。SCW中水分子解离生成的OH自由基活性更高，可在更短时间内参与PVC链的裂解反应。

2) 温度和反应时间对产物分布具有调控作用。在2700-3300 K温度范围内，升高温度能显著提升气化效率。反应时间对气化过程呈现两阶段特征：前300 ps为快速脱氯阶段（83.3 %的Cl元素转化为HCl），第二阶段以碳链深度裂解为主。当反应时间延长至1400 ps时，体系趋于动态平衡，H₂产率达到峰值并保持稳定。

3) 超临界水环境实现了氯元素的定向转化。超临界水气化过程中的Cl元素主要以HCl形式脱除，未检测到二噁英等有毒氯化物。HCl在常温水中具有高溶解度特性，结合SCW体系的高效传质特性，为Cl元素回收提供了可行性方案。与残炭率较高传统热解技术相比，SCW环境通过抑制焦炭生成和促进小分子气体（CO、CO₂）转化，实现了废弃PVC的定向和高值化转化过程。

4) 氢气生成遵循多路径反应机理。SCW体系中H₂的生成主要依赖以下反应路径：（1）PVC分解产生的H自由基以及水分子解离生成的H自由基耦合；（2）H自由基与水分子反应生成H₂分子和OH自由基；（3）高温条件下的水煤气反应和CO水汽变换反应的协同作用。水分子解离提供的H自由基密度远大于PVC自身裂解产生的H自由基，说明SCW环境可持续提供活性H自由基，是提高产氢效率的关键因素，并且高温条件有利于多路径协同产氢。

PVC气化本质上是逐步脱氯与碳骨架重构的耦合过程，气化产物分布可通过调控温度场和反应气氛实现定向转化。